

#13
I

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **03195786 A**

(43) Date of publication of application: **27 . 08 . 91**

(51) Int. Cl

C09D175/04
C09D 5/08

(21) Application number: **01332641**

(71) Applicant: **MITSUI TOATSU CHEM INC**

(22) Date of filing: **25 . 12 . 89**

(72) Inventor:
KAWAMOTO MASAYUKI
SHIGUMA TAKAHIRO
HONDA HIROTAKA
SEKI SHOJI
KOMATSU AKIRA
KAMATA KEIICHI

(54) RESIN COMPOSITION FOR RUST-PREVENTIVE COATING

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject water-based composition having excellent abrasion resistance, corrosion resistance and water-resistance and dryable at normal temperature by dispersing a specific urethane polymer in water containing a base.

CONSTITUTION: The objective composition is produced by (1) reacting (A) a polyol mixture consisting of (i) 1-60 pts.wt. of a polyol having two OH groups and an

average molecular weight of 50-200, (ii) 35-99 pts.wt. of a polyol having two OH groups and an average molecular weight of 200-5,000 and (iii) 0-5 pts.wt. of a polyol having ≥ 3 OH groups, (B) a polyol containing functional group neutralizable with a base and having ≥ 2 OH groups reactive with isocyanate and (C) an organic diisocyanate in such a manner as to get a urethane polymer having an acid value of 5-100mg/solid and an active isocyanate content of 0.01-10% and (2) dispersing the obtained urethane polymer in water containing a base such as amine or ammonia water.

COPYRIGHT: (C)1991,JPO&Japio

⑯日本国特許庁(JP) ⑮特許出願公開
⑯公開特許公報(A) 平3-195786

⑯Int.Cl.
C 09 D 175/04
5/08

識別記号 PHT
PPX

庁内整理番号
7602-4J
6904-4J

⑬公開 平成3年(1991)8月27日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全6頁)

⑭発明の名称 防錆塗料用樹脂組成物

⑯特 願 平1-332641

⑯出 願 平1(1989)12月25日

⑰発明者 川本誠之	千葉県茂原市町保138-1
⑰発明者 志熊弘	千葉県茂原市六ツ野2785-1
⑰発明者 本多宏隆	千葉県茂原市六ツ野2785-1
⑰発明者 関正二	千葉県茂原市東郷2225
⑰発明者 小松章	千葉県夷隅郡御宿町六軒町488
⑰発明者 鎌田景一	千葉県茂原市高師2665-9
⑰出願人 三井東庄化学株式会社	東京都千代田区霞が関3丁目2番5号
⑰代理人 弁理士 最上正太郎	

明細書

1. 発明の名称

防錆塗料用樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

1) つぎのA成分、B成分およびC成分を、酸価が5~100mg/solidで、活性イソシアネート基を0.01~10重量%含有するように反応させて得られるウレタンポリマーを、塩基を含む水中に分散させてなる防錆塗料用樹脂組成物。

A成分:

- ①水酸基を2個有し、かつ平均分子量50~200未満の1種または2種以上のポリオールを1~60重量部、
- ②水酸基を2個有し、かつ平均分子量200~5000の1種または2種以上のポリオールを35~99重量部、
- ③水酸基を3個以上有するポリオール0~5重量部、
からなる分子量の異なる2種以上のポリオールの混合物、

B成分: 塩基で中和可能な官能基を1個以上有し、かつイソシアネートと反応し得る水酸基を2個以上有するポリオール、および

C成分: 有機ジイソシアネート

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、防錆塗料用樹脂組成物に関する。より詳細には、耐摩耗性、耐蝕性、耐水性に優れた常温乾燥型の防錆塗料用の水性ウレタン樹脂組成物に関するものである。

(従来の技術)

従来、防錆塗料用樹脂組成物としては、芳香族系の有機溶剤を多量に含有した、ウレタン樹脂、アルキッド樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、アクリル樹脂等を用いた組成物が広く使用されてきた。

特にウレタン樹脂は、耐摩耗性、耐蝕性に優れ、車両用、各種金属部品、電気製品など広範囲に使用してきた。しかしながら、近年大気汚染、安全性、省資源の観点から、有機溶剤を使用しな

い分散性合成樹脂組成物に置き換えられつつある。ところが、一般に水難溶性の樹脂を水に分散させるためには、界面活性剤等の低分子分散剤を使用するので、耐水性、耐熱性が低下する。

一方、界面活性剤を含まないものとして、ソープフリー型アクリルエマルジョンや水溶性アクリル樹脂がある。しかし、アクリル樹脂の場合には、造膜性に問題があり、樹脂のガラス転移温度(T_g)を下げるか分子量を低くしないと、充分な耐摩耗性、耐熱性が得られない。また、樹脂を硬くしたり、分子量を上げると、プロッキングを起こしやすく、塗膜が脆くなるという欠点がある。

(発明が解決しようとする課題)

本発明の課題は、上記の問題点を解決した改良された防錆塗料用樹脂組成物を提供することである。

(課題を解決するための手段)

本発明者らは、これらの課題を解決すべく、説意検討を重ねた結果、特定のウレタンポリマーを、アミンまたはアンモニア水等の塩基を含有する

水に分散させ得られた樹脂が、上記問題点を解決し、水性で常温乾燥型の耐摩耗性、耐熱性、耐水性に優れた防錆塗料用の樹脂組成物として有用なことを見出し、本発明を完成させるに至った。

すなわち、本発明は、つぎのA成分、B成分およびC成分を、酸価が5~100mg/solidで、活性イソシアネート基を0.01~10重量%含有するよう反応させて得られるウレタンポリマーを、塩基を含む水中に分散させてなる防錆塗料用樹脂組成物である。

A成分：

- ①水酸基を2個有し、かつ平均分子量50~200未満の1種または2種以上のポリオールを1~60重量部、
- ②水酸基を2個有し、かつ平均分子量200~5000の1種または2種以上のポリオールを35~99重量部、
- ③水酸基を3個以上有するポリオール0~5重量部、
からなる分子量の異なる2種以上のポリオール

の混合物、

B成分：塩基で中和可能な官能基を1個以上有し、かつイソシアネートと反応し得る水酸基を2個以上有するポリオール、および

C成分：有機ジイソシアネート。

本発明の組成物において、主たる成分は、つぎのA成分、B成分およびC成分を反応させて得られるウレタンポリマーである。

ウレタンポリマーを得るために使用するA成分は
①水酸基を2個有し、かつ平均分子量50~200未満の1種または2種以上のポリオールを1~60重量部、

②水酸基を2個有し、かつ平均分子量200~5000の1種または2種以上のポリオールを35~99重量部、

③水酸基を3個以上有するポリオール0~5重量部、

からなる分子量の異なる2種以上の、イソシアネートと反応し得るポリオールを混合したものである。

このポリオールの混合物において、

(1)水酸基を2個有し、かつ平均分子量が50~200未満のポリオールとしては、具体的には、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、トリエチレングリコール、1,3-ブチレングリコール、1,4-ブタンジオール、テトラメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、水添ビスフェノールA、ビスフェノールAのエチレンオキサイドもしくはプロピレンオキサイド付加物、ネオベンチルグリコール、シクロヘキサンジメタノール、1,6-ヘキサンジオール等が挙げられる。

(2)水酸基を2個有し、かつ平均分子量が200~5000のポリオールとしては、具体的には、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等のポリエーテル類；エチレングリコールとアジピン酸、ヘキサンジオールとアジピン酸、エチレングリコールとフタル酸等の縮合物のポリエステル類；ポリカブロラクトンポリオール等が挙げられる。

また、(3)水酸基を3個以上有するポリオールとしては、具体的には、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等が挙げられる。

これらは、それぞれにおいて、1種または2種以上が使用できる。

A成分のポリオールの混合物において、上記の①、②および③のポリオールの混合割合は、

①のポリオールが、1～60重量部、好ましくは20～60重量部、

②のポリオールが、35～99重量部、好ましくは40～80重量部、および

③のポリオールが、0～5重量部である。

ここで①のポリオールが60重量部を越えると、得られた防錆用塗料樹脂組成物の塗膜は固く、かつ脆くなり、塗膜としての充分な性能を発揮することができない。

また、②のポリオールが35重量部未満では、得られた防錆塗料用樹脂組成物の塗膜は固く、かつ脆くなり、塗料用樹脂として実用的ではない。ま

た、99重量部を越えると、この樹脂組成物の乾燥塗膜は、軟らかく、べとつきがあり、引っかき等の外部刺激に対し、非常に弱くなり、塗膜の機能である機材表面の保護作用を果たさなくなる。

さらに、③のポリオールが5重量部を越えると、得られた樹脂組成物の乾燥塗膜は固く、かつ脆くなり、ウレタン樹脂の本来の性質はなくなる。また、最悪の場合、重合不可能となる。

①、②および③のポリオールの使用量が前記混合割合の範囲内であれば、得られる防錆塗料用樹脂組成物の乾燥塗膜は、緻密で耐水性、密着性、耐摩耗性等ウレタン特有の性質を有するものである。

また、ウレタンポリマーを得るのに使用するB成分は、アミンまたはアンモニア水等の塩基で中和可能な官能基を1個以上有し、かつ、イソシアネートと反応し得る水酸基を2個以上有するポリオールであり、具体的には、2,2-ジメチロールブロピオン酸、2,2-ジメチロール醋酸、2,2-ジメチロール吉草酸、(メタ)アクリル酸と(メタ)ア

クリル酸2-ヒドロキシエチルエーテルとの共重合物等が挙げられる。

さらに、ウレタンポリマーを得るのに使用するC成分である有機ジイソシアネートとしては、具体的には、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、4,4-ジフェニルメタジイソシアネート、 α -フェニレンジイソシアネート、キシレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネートエスチル、1,4-シクロヘキシレンジイソシアネート、4,4-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、3,3-ジメチル-4,4-ビフェニレンジイソシアネート、3,3-ジメトキシ-4,4-ビフェニレンジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネート、1,5-テトラヒドロナフタレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート等が挙げられる。

これらのA、BおよびC成分を用いてウレタンポリマーを製造するには、A成分のポリオールをイソシアネートに対して不活性な有機溶剤に溶かす。次いで、イソシアネートに対して不活性な有

機溶剤中に、B成分のポリオールを、得られるポリウレタンの酸価が5～100mg-KOH/solidになるように添加する。ここで、酸価が5mg-KOH/solid未満では、ウレタンポリマーを水中へ均一に分散することが困難になる。また、100mg-KOH/solidを越えると得られた防錆用塗料樹脂組成物の乾燥塗膜の耐水性が著しく悪くなり、塗膜としての機能を果たさなくなる。そのため、水中への分散、乾燥塗膜の耐水性を良くするためには、酸価が5～100mg-KOH/solidになるように調節することが必要である。イソシアネートに対して不活性な有機溶剤としては、例えば、トルエン、酢酸エチル、酢酸ブチル、アセトン、メチルエチルケトン、キシレン、ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン等が用いられる。

以上のようにA成分とB成分のポリオールを混合含有するように調製した有機溶剤を加熱し、ポリオールを完全に溶解させた後、C成分の有機ジイソシアネートを添加し、均一に混合して反応させ、目的のウレタンポリマーを得る。

ここで、添加する有機ジイソシアネートはウレタンポリマーの段階で、その残存活性（遊離）イソシアネート基が0.01～10重量%になるように添加量を調節する。残存活性（遊離）イソシアネート基が0.01重量%未満では、ウレタンポリマーの分子量を大きくする鎮伸長反応が少なく、最終的に得られる防錆塗料用樹脂組成物の分子量が小さくなり、ウレタン本来の柔軟で強靭な性質を失なくなる。

また、残存活性（遊離）イソシアネート基が10重量%を越えると、鎮伸長反応が激しく、分子量が大きくなり、製造困難になる。

そのため、残存活性（遊離）イソシアネート基が0.01～10重量%になるように調節することにより、適度な分子量を有し、製造上制御可能なウレタンポリマーを得ることが可能である。

以上のようにして得られるウレタンポリマーをアミンまたはアンモニア水等の塩基とともに含有するように分散合させ本発明の常温乾燥型防錆塗料用樹脂組成物を得ることが出来る。

チレンビス(2-クロルアニリン)、3,3-ジクロル- α -、 α -ビフェニルジアミン、2,6-ジアミノビリジン、 α -、 α -ジアミノジフェニルメタン、 α -キシレンジアミン、イソフォロンジアミン、N-メチル-3,3-ジアミノプロピルアミン、およびジエチレントリアミンとアクリレートとのアダクトまたはその加水分解生成物が挙げられる。

以上のように、反応させて得られたポリウレタンを、例えば、塩基を含有する水に、攪拌下に添加し、分散させて得ることができる。さらに、必要に応じて反応に際して使用した溶剤を除去して本発明の常温乾燥型防錆塗料用樹脂組成物を得ることができる。

また、本発明により得られた防錆塗料用樹脂組成物は、通常使用される、増粘剤、消泡剤、防錆剤、香料、顔料、各種水溶性溶剤等を配合することが可能である。

〔効果〕

以上のようにして得られた防錆塗料用樹脂組成物は、耐摩耗性、耐食性、耐水性に優れた常温乾

塩基としは、有機または無機塩基がいずれも使用可能であり、例えば、ジメチルエタノールアミン、ジエチルエタノールアミン、トリメチルアミン、アンモニア等のアミン類またはアンモニアが好ましく用いられる。

塩基は、得られる組成物のpHが、6～10の範囲となるように調節して組成物中に含有させる。したがって、塩基の組成物への添加は特にその手段が限定されることなく、ウレタンポリマーの水への分散に際し同時に、または予め水中に添加してもよい。

また、必要により、組成物の調製に際して、鎮伸長剤をウレタンポリマーまたは水中に添加してもよい。鎮伸長剤としては、水またはジアミン類が用いられ、ジアミン類としては、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、プロピレンジアミン、ブチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、シクロヘキシレンジアミン、ビペラジン、2-メチルビペラジン、フェニレンジアミン、トリレンジアミン、 α 、 α -メ

燥型水性ウレタン樹脂として有効である。

〔実施例〕

以下、本発明を実施例により、さらに詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

実施例1

攪拌機、温度計および還流冷却器を備えた反応器にアセトン 156g を装入し、これにポリテトラメチレンエーテルグリコール2000を60g、ネオベンチルグリコール 37g、トリメチロールプロパン 3g、ジメチロール酢酸 18.2gを加え、加熱して溶解させた。

次にトリレンジイソシアネート 108g を添加し攪拌し均一に混合しウレタン反応を行い、残存活性（遊離）イソシアネートが 3.0重量% になるまで反応させる。

こうして得られたウレタンポリマーを純水 363g、ジメチルエタノールアミン9.7gの混合水溶液中に攪拌下添加し分散させた。ついで減圧下にアセトンを除去し防錆塗料用樹脂組成物（A）を

得た。

得られた防錆塗料用樹脂組成物を用いて、下記の処方により、金属防錆用クリヤー塗料を作製した。

成分	重量部
水性ウレタン樹脂（固体分38重量%）	100
ブチルセロソルブ	10
テキサノール	5
28重量%アンモニア水	2
水	35

得られたクリヤー塗料配合物をJIS G-3141（冷間圧延鋼板および鋼帶）に規定する鋼板のSPCC-S 8 の良く脱脂されたものに、バーコーターにて20 μm の膜厚に塗布する。塗布後、20°C × 60%RH の雰囲気下で3日間乾燥する。この試験片をJIS K-5400に規定される耐水、耐塩水噴霧および密着性試験を行う。評価は、4段階（○、○、△、×）にて行った。

結果を第1表に示す。

実施例2～6および比較例1～6

実施例1と同様な方法により、防錆塗料用樹脂組成物(B～L)を得た。これらを第1表に示す。

実施例1と同様に防錆塗料用樹脂組成物(B～L)を用いて、同様の処方により、金属防錆用クリヤー塗料を作製し、同様の方法により組成物の性能を調べた。

以下、結果を第1表に示す。

(以下余白)

第1表 豊富合及び評価結果

		実施例1 A	実施例2 B	実施例3 C	実施例4 D	実施例5 E	実施例6 F	比較例1 G	比較例2 H	比較例3 I	比較例4 J	比較例5 K	比較例6 L	
A-1	4,4'-メチレンジカルボン酸ジイソブチリデン	37	59				37	54	30	65			37	69
	アセトニトリル			9	35					9	35			
A-2	4,4'-メチレンジカルボン酸ジイソブチリデン	60						60						
	4,4'-メチレンジカルボン酸ジイソブチリデン(分子量1000)	40	90						30	90				
A-3	4,4'-メチレンジカルボン酸ジイソブチリデン(分子量3000)			60	60	45				60	60	30		
	4,4'-メチレンジカルボン酸ジイソブチリデン	3	1	1	5	3	1	10	5	1	5	3	1	
B	2,4-ジ(4-メチル-1-オクタノイル)ヒドロquinone	18.2	3.6				18.1	18.4	3.8				23.0	
	2,2-ビ(4-メチル-1-オクタノイル)ヒドロquinone			13.2	14.3	16.7				13.2	264	33.1		
C	1,4-ジ(4-メチル-1-オクタノイル)ヒドロquinone	108	168				134	111	189				163	
	4,4'-ジ(4-メチル-1-オクタノイル)ヒドロquinone			70.6	357	142				70.6	556	328		
強接着性NCO(%)		3.0	10.0	0.01	0.01	3.0	3.0	3.0	10	0.005	0.01	15	3.0	
アセトン		156	189	126	384	180	173	157	202	128	587	318	197	
グリセリン		9.7	1.9	7.9	85.6	11.2	18.1	9.8	2.1	7.9	158	19.8	12.3	
純水		363	443	285	434	420	405	387	477	295	1383	741	460	
硫酸(100-kg/solid)		30	5	30	100	30	30	30	5	30	120	30	30	
重合		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○	
溶解性		○	○	○	○	○	○	○	△	○	△	-	△	
性 能 評 価														
防水性		○	○	△	△	○	○	○	△	×	×	-	△	
耐塩水性抵抗		○	○	○	○	○	○	△	○	×	-	-	△	
密着性		○	○	○	○	○	○	×	×	○	○	-	×	

* ポリカプロラクトン

(分子量3000) ガイセル化学工業製

(発明の効果)

第1表に示す結果から、本発明で得られた防錆塗料用樹脂組成物は優れた防錆力を有し、ウレタン特有の耐摩耗性、密着性の優れたものであることが明らかである。

特許出願人 三井東圧化学株式会社

代理人 最上正太郎